

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : F25B 27/00, F25D 5/00, C09K 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09359 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05081 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1998 (11.08.98) (30) Prioritätsdaten: 197 35 334.7 14. August 1997 (14.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ETC ENERGIETECHNIK UND CHEMIE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brunnenweg 1, D-64584 Biebesheim (DE). (71)(72) Anmelder und Erfinder: SIOL, Werner [DE/DE]; Go- erdelerweg 17, D-64297 Darmstadt (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, ID, IL, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: SOLAR HEAT POWERED COOLING PLANT

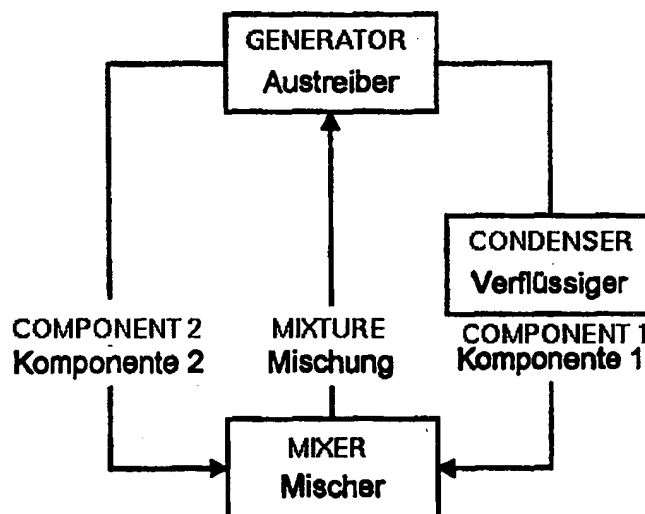
(54) Bezeichnung: SOLARTHERMISCH BETRIEBENE KÜHLANLAGE

(57) Abstract

The invention relates to a cooling plant, comprising a solar powered generator, a condenser and a mixing device in which a combination of two liquids is circulated, said liquids having a heat of mixing of $\Delta H > 500$ J/mol. The cooling takes place through the mixing of the liquids. The solar-powered generator separates the mixture into a gaseous component 1 and a liquid component 2 according to the different boiling points. After the component 1 has condensed in the condenser, the two liquids are returned to the mixing device. According to a preferred configuration, the condenser is used to heat plant water at the same time.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Kühlanlage mit einem solar betriebenen Austreiber, einem Kondensator und einer Mischeinrichtung, in der ein Stoffpaar bestehend aus zwei Flüssigkeiten, die eine Mischungswärme $\Delta H > 500$ J/mol aufweisen, in Kreis geführt wird. Dabei erfolgt die Kühlung durch das Mischen der Flüssigkeiten. Der solar beheizte Austreiber trennt das Gemisch den unterschiedlichen Siedepunkten entsprechend in eine gasförmige Komponente (1) und eine flüssige Komponente (2). Nach Kondensation der Komponente (1) im Kondensator werden die beiden Flüssigkeiten erneut der Mischeinrichtung zugeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Kondensator zugleich zur Erwärmung von Brauchwasser genutzt.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

SOLARTHERMISCH BETRIEBENE KÜHLANLAGE

5

Die Erfindung betrifft eine solarthermisch betriebene Kühlanlage sowie eine Anlage zur kombinierten Heizung und Kühlung mit Sonnenenergie und ein Verfahren zum Betreiben dieser Anlagen.

10

Stand der Technik

15

Das Kühlen von Räumen oder Substanzen ist eine seit alters her geübte Technik. So wurden bereits in der Antike Flüssigkeiten in porösen, irdenen Gefäßen dadurch gekühlt, daß Flüssigkeit durch diese Poren hindurch verdampfte.

Auch in den meisten modernen Kühlanlagen (siehe unten) ist das Verdampfen von Flüssigkeiten der wesentliche Bestandteil des Kühlkreislaufes.

20

Prinzipiell lassen sich jedoch tiefe Temperaturen auch durch eine ganze Reihe von anderen Vorgängen erzielen, so z.B. durch Mischen von Stoffen, die eine positive Mischungsenthalpie aufweisen, sich also beim Mischen abkühlen. Beispielsweise kann durch das Mischen von Eis und Kochsalz eine Temperatur von -22 °C erzielt werden.

25

Eine Kältemaschine, die die Mischungswärme von zwei Flüssigkeiten zur Erzeugung von Kälte nutzt, wurde von V.P. Latyshev, Kholod. Tekh. 1982, 34-8, beschrieben. Ebenfalls auf der Basis von Flüssigkeiten mit positiver Mischungswärme beruhte die von M.G. Verdiev et al. entwickelte Kältemaschine. Dabei kamen zwei thermoelektrische Batterien zum Einsatz. Als Stoffpaar wurde Methylbromid/ Propan eingesetzt. (M.G. Verdiev et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Energ. 1980, 23(8), 67-71).

30

Das Prinzip der Kompressionskältemaschine, die z.B. in den meisten Haushaltskühlschränken angewandt wird, beruht darauf, daß ein gasförmiges

Kältemittel unter Druck verflüssigt wird. Die dabei auftretende Wärme wird abgeführt. Beim nachfolgenden Entspannen verdampft das Kältemittel und entzieht die zur Verdampfung benötigte Wärme dem Kühlraum.

Die Absorptionskältemaschine arbeitet wie die Kompressionskältemaschine auf 2 Druckniveaus jedoch auf 3 Temperaturniveaus. Dabei ist der mechanische Verdichter durch einen thermischen Verdichter ersetzt. Arbeitsstoff ist ein Zweistoffgemisch, bestehend aus dem Arbeits- oder Kältemittel und dem Sorptions- oder Lösungsmittel. Die Fähigkeit des Sorptionsmittels das Kältemittel zu lösen, bestimmt die Wirkungsweise dieses Prozesses. Als Arbeitsstoffpaare werden vor allem das Stoffpaar Wasser/Lithiumbromid und das Stoffpaar Ammoniak/Wasser eingesetzt. Neuerdings werden auch andere Stoffpaare getestet, so z.B. das Stoffpaar 1,1,1,2 - Tetrafluorethan (R134a) /Tetraethylenglykoldimethylether (DMETEG) (I.Borde et al., Int. J. Refrig. 1995, 18(6), 387-94).

Zur Funktionsweise einer kontinuierlich arbeitenden Absorptionskältemaschine siehe z.B. F.W.Winter, Technische Wärmelehre, Verlag W. Giradet, Essen, 275ff.

Eine derartige Absorptionskältemaschine hat wenigstens die folgenden 4 Hauptbestandteile:

- einen Kocher (Austreiber) Hier wird Ammoniak, z.B. durch Gasbeheizung, verdampft.
- einen Kondensator Hier wird das ausgetriebene Ammoniak kondensiert, die frei werdende Wärme abgeführt.
- einen Verdampfer Hier wird das Ammoniak bei reduziertem Druck verdampft. Die dazu erforderliche Wärme wird dem Kühlraum entzogen.
- einen Absorber Hier nimmt das aus dem Kocher kommende Wasser die aus dem Verdampfer kommenden Ammoniakdämpfe wieder auf. Die dabei frei werdende Absorptions- und Kondensationswärme werden abgeführt.

Als Antriebsenergie erfordert die Absorptionskältemaschine neben einem geringen Anteil höherwertiger (z.B. elektrischer) Energie für die Lösungspumpe lediglich minderwertige thermische Energie.

5 Dies ist sicher ein Grund, warum gerade Absorptionkältemaschinen zur solaren Kühlung eingesetzt worden sind.

Ganz allgemein steigt das Interesse an solarer Kühlung, d.h. der Nutzung von Sonnenwärme für Kühlzwecke. Dabei wird die Sonnenenergie sowohl zum Betrieb von Kühlschränken als auch zur Kühlung (Klimatisierung) von
10 Räumen genutzt. Gebäudeklimatisierung mittels Sonnenenergie ist dabei besonders interessant, da Solarangebot und Kühlbedarf optimal zusammenfallen (siehe auch Fraunhofer Gesellschaft, Jahresbericht 1995, S. 82).

Eine ganze Reihe von Systemen zur solaren Kühlung ist zusammengestellt
15 im Solar Energy Technology Handbook, Part B, Herausgeber: William C. Dickinson, Paul N. Cheremisinoff, Kapitel 30, 103ff.

Darin werden solar betriebene Absorptionskälteanlagen beschrieben, die mit den Systemen Ammoniak/Wasser, Lithiumchlorid/Wasser und Lithiumbromid/Wasser arbeiten. Danach hat insbesondere das System
20 Lithiumbromid/Wasser eine gewisse Verbreitung in solar betriebenen Klimaanlageanlagen gefunden.

Wie diese Studie auch zeigt, ist eine kombinierte Solarheizung und Solarkühlung deutlich effektiver als Heizung oder Kühlung allein.

25 Auch die Absorptionskältemaschine gemäß DE-OS 19535840 bzw. die in DE-OS 19535841 beschriebene Vorrichtung zur Klimatisierung arbeiten mit Lithiumbromid/Wasser.

Für Zwecke der solaren Kühlung wird auch die Sorptionstechnik mit dem Stoffpaar Wasser/Zeolith untersucht. Bei diesem System wird die hohe
30 Bindungstendenz des Zeolithen für Wasser genutzt. So erfolgt im evakuierten System die Aufnahme des Wasserdampfes im Zeolith so heftig, daß das Wasser unter Eisbildung verdampft. Das Regenerieren des Zeolith, d.h. das Austreiben des Wassers aus dem Zeolith erfolgt mit Sonnenenergie

bei Temperaturen $> 200^{\circ}\text{C}$ (siehe auch DE-OS 3521448 sowie S. Müller, S. Zech, Sonnenenergie 6/96, 22-24).

Ein Kühlsystem auf der Basis Aktivkohle/Ammoniak wird von J. Bougard et al. beschrieben, Sci. Tech. Froid 1992 (1, Froid a Sorption solide), 302-7.

5 Das in DE-OS 4340812 beschriebene System zum Heizen und Kühlen arbeitet mit Zeolith als Speichermedium und Ethan als Arbeitsmittel.

Aufgabenstellung

10

Besonderes Interesse im Bereich der solaren Kühlung hat das System Zeolith/Wasser gefunden. Dabei werden zum Regenerieren des Zeolith, also zum Austreiben des Wassers jedoch Temperaturen $> 200^{\circ}\text{C}$ benötigt, die mit den derzeit gebräuchlichen Flachkollektoren nur schwer zu erreichen sind. So werden für das Austreiben des Wassers z.B. spezielle Parabolkollektoren eingesetzt. Hinzu kommt, daß die Handhabung einer solchen, periodisch arbeitenden Zeolith/Wasser- Kältemaschine recht komplex ist (siehe Stefan Eichengrün et al., Ki Luft- und Kältetechn. 1994, 30(3) 112).

15

20 Andererseits sind die solar betriebenen Absorptionskältemaschinen, die mit dem Stoffpaar Lithiumbromid/Wasser arbeiten, durch den Salzgehalt in ihrem Einsatzbereich beschränkt.

Bei dem in einem relativ breiten Bereich einsetzbaren System Ammoniak/Wasser müssen demgegenüber relativ hohe Temperaturen und Drücke eingesetzt werden, so daß auch dieses System mit den üblicherweise eingesetzten Sonnenkollektoren nicht ohne weiteres zu nutzen ist. Einen Ausweg bietet hier u.U. die von D.T. Rose et al. (AES (Am.Soc. Mech. Eng.) 1994, 31 (Absorption Heat Pump Conference, 1994), 109-15) beschriebene zweistufige Ammoniak/Wasser- Absorptionskälteanlage, die

25

30 allerdings einen recht komplexen Aufbau zeigt.

Nach wie vor fehlt es also an einer solarthermisch betriebenen Kälteanlage bzw. Klimaanlage, die einfach aufgebaut ist und ohne große Arbeitsdrücke auskommt.

Lösung

Es wurde nun gefunden, daß die Anforderungen an eine solar betriebene Kühlanlage in hervorragender Weise erfüllt werden durch die

5 erfindungsgemäße Kühlanlage, die die folgenden Bestandteile enthält:

- einen direkt oder indirekt solar beheizten Austreiber (Kocher),
- einen Verflüssiger (Kondensator),
- eine Mischeinrichtung und
- 10 - ein Stoffpaar, bestehend aus 2 Flüssigkeiten, die
 - a) eine Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ Mischung aufweisen,
 - b) einen Unterschied in den Siedepunkten von $> 20^\circ\text{C}$ zeigen,
 - c) von denen wenigstens 1 Komponente einen Siedepunkt $> 50^\circ\text{C}$ aufweist.

15

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Kühlung mittels Sonnenenergie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Flüssigkeitsgemisch bestehend aus wenigstens 2 Komponenten, die eine Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ aufweisen, sich hinsichtlich des Siedepunktes um mehr als

20 20°C unterscheiden und von denen wenigstens eine Komponente einen Siedepunkt $> 50^\circ\text{C}$ hat, in einer Anlage enthaltend einen direkt oder indirekt solar beheizten Austreiber (Kocher), einen Verflüssiger (Kondensator) und eine Mischeinrichtung im Kreis geführt wird, wobei die Mischung im Austreiber in eine gasförmige Komponente 1 und eine nicht verdampfende Komponente 2 getrennt wird, die Komponente 1 im

25 Verflüssiger verflüssigt wird, die flüssigen Komponenten 1 und 2 in der Mischeinrichtung unter Aufnahme von Energie gemischt werden und schließlich die erhaltene Mischung wieder dem Austreiber zugeführt wird.

30

Sieht man einmal von den natürlich auch hier zum Einsatz kommenden Wärmetauschtechniken (Gegenstromkühlung etc.) ab, so wird bei diesem Verfahren an 2 Stellen Energie aufgenommen: beim Mischen der beiden Flüssigkeiten (eigentlicher Kühlvorgang) und beim Verdampfen (Austreiben) der Komponente 1 im Austreiber mittels Sonnenenergie.

Die Abgabe der Energie erfolgt im wesentlichen im Verflüssiger (Kondensationswärme der Komponente 1).

- Es handelt sich bei der erfindungsgemäßen solar betriebenen Kühlanlage also um eine sehr einfache Anlage. Diese Anlage besteht im wesentlichen aus den in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellten Bauteilen, d.h. einem solar betriebenen Austreiber, einem Verflüssiger und einer Mischeinrichtung. Der Unterschied zur solar betriebenen Absorptionskältemaschine besteht darin, daß die Kühlung durch das Mischen erfolgt und nicht durch Verdampfen bei reduziertem Druck. Dadurch bedingt arbeitet die Anlage in der Regel auch auf einem einzigen (niedrigen) Druckniveau. Wesentlich ist auch, daß das Austreiben der niedrig siedenden Komponente 1 in einem Temperaturbereich, z.B. 40- 180°C, oder bevorzugt 50- 150°C erfolgt, der mit den Sonnenkollektoren entsprechend dem Stand der Technik problemlos erreicht wird.
- Auf den ersten Blick von Nachteil ist der Umstand, daß bei der erfindungsgemäßen solar betriebenen Kühlanlage der recht hohen Verdampfungswärme eine Mischungswärme entgegensteht, die in der Regel nur einen Bruchteil der Verdampfungswärme ausmacht, z.B. 20%. Dagegen steht der sehr einfache Aufbau der Anlage und das breite Anwendungsspektrum. Hinzu kommt, daß diese erfindungsgemäße Kühlanlage problemlos mit einem Sonnenkollektorsystem zur Brauchwassererwärmung kombiniert werden kann, wobei die Kühlung als Zusatznutzen z.B. zur Klimatisierung anfällt.

25 Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Komponenten der Mischung

- Wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen solar betriebenen Kühlanlage ist eine geeignete Mischung, d.h. ein geeignetes Stoffpaar, bestehend wenigstens aus den Komponenten 1 und 2. Gegenenfalls kann die Mischung auch noch weitere Bestandteile enthalten, diese werden unter Umständen eingesetzt zur Beeinflussung des Trennvorganges

(Beeinflussung eines Azeotropes) oder der Rheologie der Mischung. In untergeordneten Anteilen kann die Mischung auch stabilisierende Zusätze wie z.B. Alterungsschutzmittel enthalten.

5 Ein geeignetes Stoffpaar, d.h. eine geeignete Mischung, ist wenigstens durch die folgenden Merkmale charakterisiert:

- eine hohe Mischungswärme,
- gute Trennbarkeit durch Verdampfen einer Komponente,
- 10 - Umweltverträglichkeit,
- Langzeitstabilität.

Wesentlich für das Funktionieren der erfindungsgemäßen Kühlanlage ist der Einsatz eines Stoffpaares mit einer möglichst hohen Mischungswärme, d.h.
15 der Einsatz eines Stoffpaares, das sich beim Mischen deutlich abkühlt.

So hat ein geeignetes Stoffpaar eine Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ Mischung oder bevorzugt $\Delta H > 1000 \text{ J/mol}$ Mischung. Insbesondere, wenn es sich um Stoffpaare mit einem mittleren Molekulargewicht $> 80 \text{ g/mol}$ handelt, sind jedoch Mischungswärmen $\Delta H > 1500 \text{ J/mol}$ Mischung
20 bevorzugt.

Günstiger ist es im allgemeinen die Mischungswärme auf ein kg Mischung zu beziehen. So sollte die Mischungswärme eines geeigneten Stoffpaares im allgemeinen $\Delta H > 10 \text{ kJ/kg}$ Mischung betragen. Bevorzugt ist eine Mischungswärme $\Delta H > 20 \text{ kJ/kg}$ Mischung.

25 Andererseits kann man auch direkt die Temperaturänderung beim Mischen der Stoffe als Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Stoffpaares heranziehen. Als Anhaltspunkt läßt sich feststellen, daß die Abkühlung beim Mischen wenigstens 4°C , besser wenigstens 6°C oder bevorzugt wenigstens 8°C betragen sollte. Besonders bevorzugt sind solche
30 Stoffpaare, die sich beim adiabatischen Mischen um mehr als 10°C abkühlen.

Prinzipiell können geeignete Stoffpaare direkt aus Standard-Nachschlagewerken wie z.B. James J. Christensen et al., Handbook of

Heats of Mixing, John Wiley & Sons, New York bzw. Christensen et al.,
Heats of Mixing Data Collection (Chemistry Data Series 3/1,2), Frankfurt:
DECHEMA 1984, entnommen werden. Daneben lassen sich geeignete
Mischungspartner auch durch Inkrementenmethoden berechnen, so z.B.
5 UNIFAC (siehe auch A.Fredenslund et al., AIChE Journal, 21, 1086 (1975)
oder J.W.Barlow et al., Macromolecules 1988, 21, 2492-2502 und
Macromolecules 1989, 22, 374-80).

Allgemein sind anorganische wie organische Flüssigkeiten von Interesse.
10 Als Mischungskomponente interessant ist z.B. Wasser. Bevorzugt sind
jedoch Stoffpaare, die wenigstens eine organische Flüssigkeit beinhalten.
Besonderes Interesse finden Mischungen, bei denen beide Komponenten
organische Flüssigkeiten darstellen. Wenigstens eine der Komponenten hat
einen Siedepunkt $> 50^{\circ}\text{C}$, bevorzugt $> 80^{\circ}\text{C}$. Besonders bevorzugt sind
15 Stoffpaare, bei denen die höher siedende Komponente, im folgenden als
Komponente 2 angesprochen, einen Siedepunkt $> 120^{\circ}\text{C}$ oder noch
günstiger einen Siedepunkt $> 160^{\circ}\text{C}$ aufweist.

Ganz allgemein sind solche Stoffpaare interessant, die chemisch sehr unter-
20 schiedlich sind, sich also z.B. hinsichtlich der funktionellen Gruppen
unterscheiden. Zwar findet man auch Stoffpaare mit positiven Mischungs-
wärmen, wenn die Komponente 1 und Komponente 2 derselben Substanz-
klasse angehören, sich z.B. lediglich hinsichtlich der Geometrie unter-
scheiden wie z.B. die Kohlenwasserstoffe Cyclohexan/ Heptan. Für dieses
25 Stoffpaar findet man eine Mischungswärme ΔH ca. 280 J/mol .
Ein derartiger Wert für die Mischungswärme ist jedoch für einen Einsatz in
der erfindungsgemäßen solar betriebenen Kühlanlage zu gering.
Erfindungsgemäß sind - wie dargestellt- Stoffpaare, die eine
Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ aufweisen. Ganz besonders geeignet
30 sind jedoch solche Stoffpaare, die eine deutlich höhere Mischungswärme,
z.B. $\Delta H > 2000 \text{ J/mol}$ zeigen.

Von besonderem Interesse als Mischungspartner ist die Substanzklasse der
reinen Kohlenwasserstoffe, der Alkane. Diese zeigt mit einer ganzen Reihe
anderer Substanzklassen hohe Mischungswärmen.

Dabei kann die Substanzklasse der Alkane sowohl als leicht flüchtige Komponente 1 zum Einsatz kommen (z.B. Pentan) als auch die schwerer flüchtige Komponente 2 stellen (z.B. längerkettige Kohlenwasserstoffe wie Dodecan).

5

Im folgenden sind Substanzklassen aufgeführt, die erfindungsgemäß mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen kombiniert werden können:

- Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Fluoralkane, Chlorkohlenwasserstoffe,
- 10 - Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen wie
 - Ketone, z.B. Aceton/Hexadecan ΔH : 2374 J/ mol
 - Ester, z.B. Methylacetat/Dodecan ΔH : 2141 J/ mol
 - Amide, insbesondere N,N- Dialkylamide,
z.B. N,N- Dimethylacetamid/Heptan ΔH : 1236 J/ mol
 - 15 - Carbonsäuren, z.B. Essigsäure/Cyclohexan ΔH : ca. 1000 J/ mol
 - Nitroverbindungen,
z.B. Nitroethan/2,2-Dimethylbutan ΔH : ca. 1610 J/ mol
 - Amine, z.B. Pyridin/Hexan ΔH : 1590 J/ mol
 - Ether/Ketale, auch cyclische,
20 z.B. Diethylenglykoldimethylether/Heptan ΔH : 1650 J/ mol.

Alkohole sind als Mischungspartner für Alkane ebenfalls von Interesse. Es sind jedoch gewisse Einschränkungen zu beachten. Alkohole/Alkane zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit der Mischungswärme von der Temperatur und neigen insbesondere bei tiefen Temperaturen zu Mischungslücken.

25 Noch ausgeprägter ist die Temperaturabhängigkeit beim System Essigsäureanhydrid/Cyclohexan. Dieses System ist bei Raumtemperatur nur zu einem geringen Anteil mischbar. Bei erhöhter Temperatur, z.B. 60°C, ist es jedoch gut mischbar und zeigt dann eine Mischungstemperatur von ΔH : ca. 3000 J/ mol. Ein derartiges System ist demzufolge nur bei erhöhter

30 Temperatur einsetzbar.

Von den hier genannten Kombinationsmöglichkeiten mit Alkanen sind insbesondere die Fluoralkane und die Carbonylgruppen enthaltenden Systeme wie Ester oder Ketone bevorzugt.

Ebenso wie die hier dargestellten Kombinationsmöglichkeiten mit Alkanen lassen sich auch andere Substanzklassen miteinander kombinieren (siehe z.B. Christensen et al., loc. cit.).

- 5 Interessant ist z.B. die Kombination von Methyl-t.-butylether (MTBE) mit sehr polaren Mischungspartnern. MTBE ist eine sehr stabile, niedrig siedende Verbindung, die eine niedrige Verdampfungswärme aufweist.

- 10 Von besonderem Interesse sind die Kombinationen Alkohol/Keton, Alkohol/Ester und Alkohol/Nitril. So zeigt die Mischung Isopropanol/Aceton eine Mischungswärme von ΔH : ca. 1600 J/ mol, ebenso deutlich positiv ist die Mischung Isopropanol/Methylacetat (ΔH : ca. 1600 J/ mol).

- 15 Prinzipiell kann das Mischungsverhältnis der Komponenten 1 und 2 im Bereich 1:9 bis 9:1 liegen (Gewichtsteile). Im allgemeinen wird man die Komponenten jedoch im Verhältnis 3:7 bis 7:3 (Gewichtsteile) einsetzen. Insbesondere wenn die Anlage ausschließlich Kühlzwecken dient, ist es vorteilhaft, die Komponente 1, für die die Verdampfungsenergie aufgebracht werden muß, im Unterschuß einzusetzen. In diesem Fall ist ein
- 20 Verhältnis Komponente 1 zu Komponente 2 im Bereich 2:8 bis 4:6 (Gewichtsteile) bevorzugt.

- 25 Trennbarkeit der Stoffpaare im Austreiber

- Von den oben dargestellten Stoffpaaren mit einer Mischungswärme $\Delta H > 500$ J/ mol sind diese von besonderem Interesse, die einen möglichst großen Unterschied im Siedepunkt aufweisen. In der Regel sollte dieser Unterschied mehr als 20°C oder bevorzugt mehr als 40°C betragen.
- 30 Die Trennbarkeit der Stoffe wird erleichtert, wenn die Komponente 2 einen um mehr als 80°C höheren Siedepunkt aufweist als die Komponente 1. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn die Komponenten 1 und 2 sich in ihrem Siedepunkt um mehr als 120°C unterscheiden und kein Azeotrop bilden.

Bei einem derartigen Unterschied im Siedepunkt gelingt die Trennung der Komponenten im Austreiber auch bei sehr unterschiedlichem Energieeintrag. Dabei kann es durchaus von Vorteil sein, daß bei besonders hohem Energieeintrag (also bei besonders hoher Sonneneinstrahlung) das Austreiben der Komponente 1 im Austreiber nahezu vollständig erfolgt, wobei dann beim Mischen der fast reinen Komponenten eine besonders starke Kühlung erfolgt, während bei nur geringer Sonneneinstrahlung das Austreiben der Komponente 1 aus der Mischung nur unvollständig gelingt, Komponente 2 also noch erhebliche Anteile an Komponente 1 enthält (z.B. 20%). Dies bewirkt eine deutlich geringere Temperaturabsenkung (siehe Beispiel 10).

Damit ist z.B. eine Klimaanlage realisierbar, die ohne zusätzliche aufwendige Regelung auskommt.

Bezüglich einer Auswahl geeigneter Stoffpaare bietet sich zunächst die große Anzahl der literaturbekannten Stoffpaare an, die eine Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ zeigen, einen ausreichend großen Unterschied hinsichtlich des Siedepunktes aufweisen und kein die Trennung störendes Azeotrop bilden (siehe auch Azeotropic Data 3 (Adv. Chem. Series 116), Washington: ACS 1973).

Geht man beispielsweise vom Stoffpaar Keton/Alkan aus und wählt das Keton als leicht flüchtige Komponente 1, so sind eine Reihe von literaturbekannten Mischungen direkt geeignet. Hier sind z.B. zu nennen (Siedepunkte der Komponenten jeweils in Klammer):

Aceton (56°C)/Decan (174°C),	ΔH : 1978 J/mol,
Ethylmethyleketon(79°C)/Dodecan (216°C),	ΔH : 1664 J/mol.

Will man bei diesen Mischungen beispielsweise den Einsatzbereich zu tiefen Temperaturen hin vergrößern, so wird man verzweigte Alkane wählen, die einen deutlich niedrigeren Festpunkt haben.

Andererseits kann man auch das Alkan als flüchtige Komponente 1 wählen und entsprechend das Keton als höher siedende Komponente. Dabei kommen als Alkane z.B. die verschiedenen Butane, Pentane oder Hexane in Frage, als Ketone entsprechend höher siedende Verbindungen, z.B.

Diethylketon oder Cycloalkanone. Lediglich, wenn die Anlage unter erhöhtem Druck arbeiten soll, ist Aceton als Komponente 2 von Interesse, etwa in der Kombination mit Butan als Komponente 1.

- 5 Ganz analog ist das Stoffpaar Ester/Alkan zu sehen. Auch hier kann man beim Einsatz des Esters als flüchtiger Komponente 1 direkt die in der Literatur beschriebenen Stoffpaare auf Basis niedrig siedender Formiate oder Acetate einsetzen, so z.B. die Mischungen:

Methylacetat (56°C)/Dodecan (216°C), ΔH : 2140 J/ mol oder

- 10 Ethylacetat (77°C)/Dodecan (216°C), ΔH : 1768 J/ mol.

Bei Wahl des Alkans als Komponente 1 wird man sich jedoch nicht auf die literaturbekannten Stoffpaare wie

Hexan (68°C)/Methylbenzoat (199°C), ΔH : 1372 J/ mol,

Hexan (68°C)/Dimethylcarbonat (90°C), ΔH : 1896 J/ mol,

- 15 beschränken, sondern beispielsweise statt des Hexans das tiefer siedende Pentan (34°C) und statt des Dimethylcarbonat das höher siedende Diethylcarbonat (121°C) wählen, das in der Literatur beispielsweise als Mischungspartner für Dodecan beschrieben ist.

- Ganz allgemein ist die Mischung niederes Alkan (z.B. die verschiedenen
20 Butane, Pentane, Hexane)/Dimethyl- oder Diethylcarbonat von Interesse. In der Regel läßt sich bei einer gegebenen Mischung der Siedepunkt einer Komponente dadurch verringern, daß man z.B. in einer homologen Reihe eine Komponente mit niedrigerem Molekulargewicht wählt, z.B. die Mischung Hexan (68°C)/Diethylcarbonat (121°C) statt der in der Literatur
25 beschriebenen Mischung Dodecan (216°C)/Diethylcarbonat (121°C).

- Die inverse Vorgehensweise, d.h. ausgehend von einer bekannten Mischung das Molekulargewicht einer Komponente zu erhöhen, etwa um den Siedepunkt anzuheben, ist nicht immer möglich. Hier treten häufig Mischungslücken auf. Generell gilt, daß wenigstens die Komponente 1 der Mischung
30 ein Molekulargewicht $< 100 \text{ g/ mol}$ aufweisen sollte. Im allgemeinen ist es von Vorteil, wenn auch die höher siedende Komponente 2 ein relativ niedriges Molekulargewicht, z.B. $< 400 \text{ g/ mol}$ aufweist.

Besonders interessant sind die Stoffpaare Alkohol/Keton und Alkohol/Ester, die auch beim Einsatz relativ hoch molekularer Komponenten in der Regel vollständige Mischbarkeit und recht hohe Mischungswärmen zeigen. Hier sind z.B. als Stoffpaare zu nennen:

- 5 Aceton und Ethylmethylketon als Komponente 1 und längerkettige, insbesondere auch verzweigte Alkohole, z.B. C4- C10 Alkanole oder mehrwertige Alkohole als Komponente 2, beispielsweise Ethylmethylketon (79°C)/1,3-Butandiol (204°C), ΔH : ca. 1600 J/ mol oder Aceton (56°C)/1-Hexanol (157°C), ΔH : 1784 J/ mol.

10

Noch breiter sind die Variationsmöglichkeiten im Bereich Ester/Alkohol. Hier lassen sich z.B. niedere Ester mit höheren Alkoholen kombinieren,

- z.B. Ethylacetat (77°C)/3-Methyl-1-butanol (131°C), ΔH : ca. 2700 J/ mol oder niedere Ester wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol als
- 15 Komponente 1 und höhere Ester als Komponente 2, z.B.

Isopropanol/Dialkylester von Dicarbonsäuren wie Dialkylsuccinate, Dialkyladipate. Als Esterkomponente von Interesse sind auch Ester von Diolen und hoch siedende cyclische Ester wie Propylencarbonat. Bevorzugt als Komponente 1 ist Isopropylalkohol und ein Diisopropylester

20 einer Dicarbonsäure als Komponente 2.

Anforderungen an Umweltverträglichkeit / Langzeitstabilität

- 25 Neben der Anforderung einer möglichst hohen Mischungswärme und einer guten Trennbarkeit im Austreiber müssen die Stoffpaare selbstverständlich umweltverträglich und stabil sein.
- So sind Alkan/Chlorkohlenwasserstoff- Kombinationen, insbesondere Stoffpaare, die Fluorchlorkohlenwasserstoffe enthalten, weniger bevorzugt.
- 30 Gut geeignet sind dagegen Fluorkohlenwasserstoff/Alkan- Kombinationen. Diese Stoffpaare zeigen gute Stabilität, darüber hinaus zeichnen sich Fluorkohlenwasserstoffe durch eine niedrige Verdampfungswärme aus. Gut geeignet sind auch Alkan/Keton- und Alkan/Ester- Kombinationen.

Insbesondere unter dem Aspekt der Langzeitstabilität sind jedoch Alkohol/Ester- Kombinationen nur eingeschränkt einsetzbar. Zum einen erfordern diese Stoffpaare den Einsatz von Trockenmitteln, um eine Hydrolyse des Esters zu verhindern, zum anderen besteht die Gefahr der Umesterung. Aus diesem Grunde sind Alkohol/Ester- Kombinationen, bei denen der Alkoholrest des Esters und der Alkohol gleich sind, besonders interessant, z.B. Kombinationen vom Typ Isopropylalkohol/Isopropylester. In diesem Fall führt eine Umesterung nicht zur Veränderung des Mischungs- und des Siedeverhaltens.

10 Ganz allgemein ist es vorteilhaft unter Ausschluß von Sauerstoff zu arbeiten und Oxydationsschutzmittel und Trockenmittel zu verwenden.

Anforderungen an die Mischeinrichtung und den Kocher (Austreiber)

15 Prinzipiell kann das Mischen der Komponenten 1 und 2 mit Hilfe eines Rührwerkes erfolgen. Im Hinblick auf einen möglichst einfachen Aufbau der Kühlanlage wird man jedoch in der Regel auf einen Rührer verzichten. Häufig genügt ein einfaches Zusammenführen der Komponenten. Geeignete Mischeinrichtungen sind z.B. beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, 561ff: 'Continuous Mixing of Fluids'. Besonders geeignet zum Mischen der Komponenten 1 und 2 sind statische Mischer (siehe hierzu insbesondere Manfred H. Pahl und E. Muschelknautz, Chem.-Ing.-Tech., 51 (1979), 347-64 und Chem.-Ing.-Tech., 52 (1980), 25 285-91).

Prinzipiell kann der Sonnenkollektor direkt als Austreiber (Kocher) eingesetzt werden. Andererseits ist es auch möglich, den Sonnenkollektor mit einem Wärmeträgermedium zu betreiben und damit den Austreiber zu beheizen. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz des Sonnenkollektors direkt als Austreiber. Falls erforderlich wird man dem Austreiber noch einen Rektifikator nachschalten. Im allgemeinen wird man die Rektifikations- einrichtungen (z.B. Rücklaufkühler) möglichst klein halten und stattdessen Stoffpaare mit einem möglichst großen Unterschied in den Siedepunkten

30

wählen. Im allgemeinen lassen sich die von den Absorptionskältemaschinen bekannten Austreib- und Rektifiziertechiken verwenden.

Besondere Ausführungsformen der Erfindung

5

Die erfindungsgemäße solar betriebene Kühlanlage zeigt ein außerordentlich breites Einsatzspektrum. Dies ist unter anderem darin begründet, daß die Temperaturen zum Trennen der Komponenten ideal mit den Arbeitsbereichen der üblichen Sonnenkollektoren übereinstimmen.

10

Hervorzuheben ist aber auch, daß der hier genutzte Effekt der Abkühlung durch das Mischen von 2 Flüssigkeiten nicht nur bei Raumtemperatur sondern auch bei höheren Temperaturen und bei tiefen Temperaturen anwendbar ist.

15

Im allgemeinen kann ein Arbeitsbereich von z.B. $+70^{\circ}\text{C}$ bis -80°C mit einem einzigen Stoffpaar abgedeckt werden. Wählt man spezielle Tieftemperatur oder Hochtemperaturmischungen so ist der Arbeitsbereich noch größer: $+150^{\circ}\text{C}$ bis -110°C . Dabei ist nur darauf zu achten, daß der Festpunkt der Komponenten tiefer als der Einsatzbereich ist.

20

So kann die erfindungsgemäße Kühlanlage zum Betrieb eines Gefrierschranks (Temperatur -18°C) oder eines Kühlschranks (Temperatur ca 4°C) eingesetzt werden. Besonders geeignet ist aber auch der Einsatz zur Luftentfeuchtung oder zur Klimatisierung (Kühlung) von Räumen.

25

Prinzipiell ist es möglich, zur Erzielung eines Kühleffektes auch für Zeiten ohne Sonne oder für die Nachtstunden die Komponenten 1 und 2 in getrennten Vorratsbehältern zu speichern, in der Regel wird man jedoch insbesondere bei kleinen Geräten wie Haushaltskühlschränken oder Gefriertruhen auf Vorratsbehälter für die Komponenten 1 und 2 verzichten und vielmehr die gesamte im System befindliche Mischung möglichst gering halten.

30

Für große Anlagen, etwa zum Klimatisieren von ganzen Gebäudekomplexen ist es jedoch durchaus vorteilhaft, die Komponenten 1 und 2 in Vorratsbehältern zu speichern und entsprechend dem Kühlbedarf zu mischen.

Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die Lagerung dieser Komponenten z.B. bei Raumtemperatur nicht zeitlich begrenzt ist und auch keine Isolierung erfordert.

5 Insbesondere bei Haushaltskühlschränken und Gefriertruhen wird man zur Überbrückung der sonnenarmen Zeit bzw. zur Überbrückung der Nachtstunden jedoch z.B. Eisspeicher oder Solespeicher einsetzen. Kühlschränke und Gefrierschränke mit geeigneten Latentspeichern sind bekannt aus DE-OS 2433499, EPA 0098052 oder EPA 0651214. Derartige Kühlschränke mit Speicher wurden insbesondere für photovoltaisch betriebene Kühlwanne oder für Kühlschränke entwickelt, die mit billigem
10 Nachtstrom arbeiten.

Neben einem Einsatz als Klimaanlage im häuslichen Bereich ist vor allem die Klimatisierung von Mobilheimen, Campingeinrichtungen und
15 Fahrzeugen von Interesse. Besonders interessant ist der Einsatz im Bereich von Campingkühlschränken.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen solar betriebenen Kühlanlage ist der kombinierte Betrieb einer solar betriebenen Heizung insbesondere einer solar betriebenen Warmwasserbereitung und
20 einer Kälteanlage.

Dies ermöglicht eine besonders effektive Nutzung der Sonnenenergie. Bei dieser kombinierten Solarheizung/Solarkühlung wird die im Austreiber zum Verdampfen der Komponente 1 eingebrachte Sonnenenergie im
25 Verflüssiger (Kondensationswärme) zur Warmwasserbereitung genutzt (siehe Fig. 2).

Dabei läßt sich der Warmwasserspeicher bevorzugt als sogenannter Schichtspeicher betreiben.

Bei Nutzung dieser Form der solaren Warmwasserbereitung ist die
30 erfindungsgemäße Kälteerzeugung ein Zusatznutzen, der ohne größeren, zusätzlichen Aufwand erreicht wird.

Je nach Auslegung der Anlage (siehe Fig. 2) - stärkere Betonung der Kühlung oder der Warmwasserbereitung - kann es hier durchaus von

Vorteil sein, auch Stoffe mit einer relativ hohen Verdampfungswärme als Komponente 1 einzusetzen.

So ist insbesondere bei dieser Ausführungsform auch Wasser als Komponente 1 von Interesse (Verdampfungswärme: 2253 kJ/ kg).

5 Gut geeignet als Komponente 1 sind bei dieser Heiz/Kühl-Kombination auch Methanol, Ethanol und Isopropanol.

Bei einer reinen Nutzung als Kälteanlage oder als Klimaanlage wird man als Komponente 1 jedoch Substanzen mit einer deutlich niedrigeren
10 Verdampfungswärme einsetzen. Hier sind insbesondere fluoridierte Verbindungen und niedere Kohlenwasserstoffe von Interesse. So zeigt z.B. Pentan eine Verdampfungswärme von 383 kJ/ kg. Aber auch die niederen Ester wie Methylacetat (Verdampfungswärme: 406 kJ/ kg) sind geeignet.

15 Gerade in der Kombination solare Warmwasserbereitung/solare Kühlung liegt der besondere Nutzen der erfindungsgemäßen Kühlanlage. Dabei ist insbesondere der sehr einfache Aufbau hervorzuheben. So besteht die ganze Anlage abgesehen vom Austreiber (Sonnenkollektor) und Kondensator (Warmwasserspeicher) lediglich aus einer Anzahl von Röhren und
20 Wärmetauschern. Besonders beanspruchte, bewegliche Teile hat die Anlage nicht. In der Regel wird die Anlage von einer Pumpe angetrieben, die z.B. die Mischung in den Austreiber pumpt. Vorteilhaft arbeitet diese Pumpe photovoltaisch. Dabei kann im allgemeinen auf eine aufwendige Regelung verzichtet werden.

25 Bei geschickter Auswahl der Komponenten 1 und 2 hinsichtlich der Dichte, z.B. Dichte der Komponente 2 deutlich höher als Dichte der Komponente 1 (wie dies bei einem Alkan als Komponente 1 und einem Ester als Komponente 2 der Fall ist), kann auf eine Pumpe gänzlich verzichtet
30 werden. In diesem Fall ist ein hydrostatischer Antrieb möglich.

Der Verzicht auf komplexe, bewegliche Teile macht die erfindungsgemäße Anlage störunanfällig, nahezu geräuschlos und einfach in der Herstellung.

Beispiele

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, stellen jedoch keine Einschränkung dar.

5

Beispiele 1-7 Orientierende Vorversuche zur Untersuchung des Mischungsverhaltens der Komponenten 1 und 2

10 Zur exakten Bestimmung der Mischungswärmen von Flüssigkeiten siehe z.B. Christensen et al. (loc. cit.). Für eine schnelle, orientierende Untersuchung ist es jedoch völlig ausreichend, je 20g Flüssigkeit in einem Glaskolben, ausgestattet mit Magnetrührer und Thermometer zu mischen und die Temperaturänderung zu beobachten. Dabei ist es lediglich erforderlich die Komponenten zunächst auf dieselbe Ausgangstemperatur zu bringen und ein
15 schnell ansprechendes Thermometer oder Thermoelement zu verwenden. Auf eine aufwendige Isolierung kann verzichtet werden, da die Temperaturänderung sehr schnell erfolgt.

Beispiel 1

20

Isopropanol und Aceton werden im Verhältnis 1:1 (Angaben jeweils als Gewichtsverhältnisse) gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 9,5°C.

Beispiel 2

25

Methylacetat und Dodecan werden im Verhältnis 1:1 gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 7,8°C.

Beispiel 3

30

2-Ethylhexanol und Methylacetat werden im Verhältnis 1:1 gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 8,9°C.

Beispiel 4

Eine Estermischung, bestehend aus 70Gew% Ethylenglykoldiacetat und 30Gew% Ethylacetat, wird mit Pentan im Verhältnis 1:1 gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 7,3°C.

5

Beispiel 5

Isopropanol und Propylencarbonat werden im Verhältnis 1:1 gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 10,9°C.

10

Beispiel 6

Isopropanol und Propylencarbonat werden im Verhältnis 3:5 gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung um 10,8°C.

Beispiel 7 (nicht erfindungsgemäß)

15

Ethylenglykoldiacetat und Aceton werden im Verhältnis 1:1 gemischt.

Man beobachtet eine geringfügige Temperaturerniedrigung von ca. 0,3°C.

Beispiel 8 Kühlversuch mit partiellem Wärmetausch

20

Die Komponenten gemäß Beispiel 1, Isopropanol und Aceton, werden unter partiellem Wärmetausch kontinuierlich gemischt. Dazu werden die Ausgangsstoffe auf einer Strecke von ca. 10 cm durch die Mischung vorgekühlt. Es stellt sich eine Temperatur von 4,3°C ein (Temperatur der Ausgangsstoffe: 24,6°C. Es resultiert also eine Temperaturerniedrigung um 20,3°C.

25

Beispiel 9 Mischversuch bei erniedrigter Temperatur

Jeweils 20g der Komponenten gemäß Beispiel 3 werden bei einer Ausgangstemperatur von -26,1°C gemischt.

Man beobachtet eine Abkühlung auf -33,5°C.

30

Beispiel 10 Trennversuch ohne Rektifikation

Die Komponenten der Mischung gemäß Beispiel 2 (Komponente 1: Methylacetat, Siedep. 56°C, Komponente 2: Dodecan, Siedep. 216°C) werden durch Austreiben des Methylacetates getrennt.

1.) Arbeitstemperatur des Austreibers: 88°C

Die Austreibung des Methylacetates ist unvollständig, das zurückbleibende Dodecan enthält noch ca. 12% Methylacetat.

5 Beim Mischen der zurückbleibenden Komponente 2 mit der ausgetriebenen Komponente 1 beobachtet man eine Abkühlung um 5,4°C.

2.) Arbeitstemperatur des Austreibers: 95°C

Die Austreibung des Methylacetates ist auch in diesem Fall noch nicht vollständig. Das zurückbleibende Dodecan enthält ca. 8% Methylacetat.

10 Beim Mischen der zurückbleibenden Komponente 2 mit der ausgetriebenen Komponente 1 beobachtet man eine Abkühlung um 6,5°C.

Mit zunehmendem Energieeintrag wird die Trennung besser und der Kühleffekt größer. Damit gestattet das Stoffpaar Methylacetat den Aufbau einer solar betriebenen Kühlanlage ohne aufwendige Temperaturregelung.

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Solarthermisch betriebene Kühlanlage,
5 dadurch gekennzeichnet, daß diese als
Bestandteile enthält:
- einen direkt oder indirekt solar beheizten Austreiber (Kocher),
 - einen Verflüssiger (Kondensator),
 - eine Mischeinrichtung,
 - 10 - ein Stoffpaar bestehend aus 2 Flüssigkeiten, die
 - a) eine Mischungswärme $\Delta H > 500 \text{ J/mol}$ aufweisen,
 - b) einen Unterschied in den Siedepunkten $> 20^\circ\text{C}$ zeigen,
 - c) von denen wenigstens 1 Komponente einen Siedepunkt
15 $> 50^\circ\text{C}$ aufweist.
2. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß das Stoffpaar eine Mischungswärme
 $\Delta H > 1200 \text{ J/mol}$ aufweist.
- 20 3. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten des Stoffpaares, die
niedrig siedende Komponente 1 und die höher siedende Komponente 2
sich hinsichtlich der Siedepunkte um $> 80^\circ\text{C}$ unterscheiden.
- 25 4. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 des Stoffpaares einen
Siedepunkt $> 120^\circ\text{C}$ aufweist.
- 30 5. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-4,
dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente des Stoffpaares ein
Kohlenwasserstoff aus der Gruppe der Alkane ist, die andere
Komponente eine Substanz aus der Gruppe der Halogenkohlenwasser-
stoffe, Carbonylverbindungen, Nitroverbindungen, Ether, Alkohole und
Amine.

- 5 6. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-4,
dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente des Stoffpaares
ein Alkohol ist, die andere Komponente eine Substanz aus der Gruppe
der Ketone, Ester, Nitrile.
- 10 7. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-6,
dadurch gekennzeichnet, daß der Austreiber direkt als Sonnenkollektor
ausgelegt ist.
8. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung aus statischen
Mischern besteht.
- 15 9. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-8,
dadurch gekennzeichnet, daß der Verflüssiger (Kondensator) Teil eines
Warmwasserspeichers ist.
- 20 10. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung Teil eines
Kühlschranks und/oder eines Gefrierschranks ist.
- 25 11. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung Teil eines
Luftentfeuchters ist.
12. Solarthermisch betriebene Kühlanlage gemäß den Ansprüchen 1-9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlanlage Teil einer Klimaanlage ist.
- 30 13. Verfahren zur Kühlung mittels Sonnenenergie, dadurch gekennzeichnet,
daß in einer Anlage enthaltend
- einen direkt oder indirekt solar beheizten Austreiber,
 - einen Verflüssiger,
 - eine Mischeinrichtung

ein Flüssigkeitsgemisch (Stoffpaar) bestehend aus wenigstens 2 Komponenten, die eine Mischungswärme $\Delta H > 500\text{J/mol}$ aufweisen, sich hinsichtlich des Siedepunktes um mehr als 20°C unterscheiden, und von denen wenigstens eine Komponente einen Siedepunkt $> 50^\circ\text{C}$ aufweist,

im Kreis geführt wird, wobei das Flüssigkeitsgemisch im Austreiber in eine gasförmige Komponente 1 und eine nicht verdampfende Komponente 2 getrennt wird, die Komponente 1 im Verflüssiger verflüssigt wird, die flüssigen Komponenten 1 und 2 in der Misch-
einrichtung unter Aufnahme von Energie gemischt und anschließend die erhaltene Mischung wieder dem Austreiber zugeführt wird.

14. Verfahren zur Kühlung mittels Sonnenenergie gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Austreiber direkt solar beheizt wird.

15. Verfahren zur Kühlung mittels Sonnenenergie gemäß den Ansprüchen 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Verflüssiger zur Erwärmung von Brauchwasser genutzt wird.

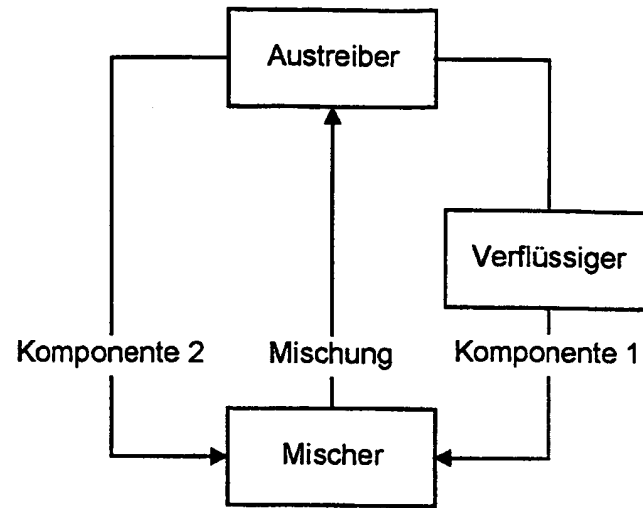


Fig. 1

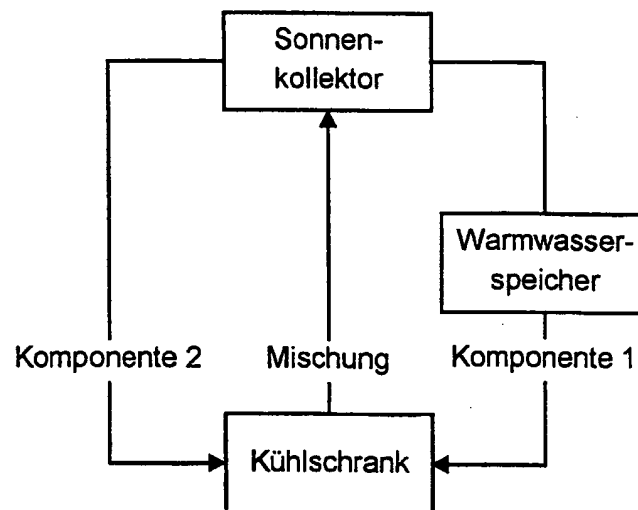


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 F25B27/00 F25D5/00 C09K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 F25B F25D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 26 19 577 A (HASTWELL) 18 November 1976 see page 5, paragraph 2 - page 9, last paragraph; figures 1,2 ---	1,13
A	US 4 010 620 A (TELKES MARIA) 8 March 1977 see column 5, line 6 - column 7, line 27; figure ---	1,13
A	DE 23 30 216 A (HOEHNE GEB KIMMEL HANNA URSULA) 2 January 1975 see page 2, last paragraph - page 8, paragraph 2; figures 1,2 ---	1,13
P,A	W0 98 26238 A (GAZ DE FRANCE (FR)) 18 June 1998 see page 5, line 37 - page 16, line 14; figures 1-10 --- -/--	1,13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1998

Date of mailing of the international search report

29/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boets, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/EP 98/05081

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	DE 196 53 699 A (SIGRIST KLAUS DIETER DR RER NA) 18 June 1998 see the whole document ---	1,13
A	US 4 146 013 A (FOULKE WILLING B) 27 March 1979 ---	
A	US 5 578 137 A (SHEALY GLENN S) 26 November 1996 ---	
A	US 4 822 391 A (ROCKENFELLER UWE) 18 April 1989 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2619577 A	18-11-1976	AU 500756 B AU 1345076 A CA 1039963 A FR 2310540 A GB 1534955 A JP 1221369 C JP 51137163 A JP 58053264 B US 4195488 A	31-05-1979 03-11-1977 10-10-1978 03-12-1976 06-12-1978 26-07-1984 26-11-1976 28-11-1983 01-04-1980
US 4010620 A	08-03-1977	NONE	
DE 2330216 A	02-01-1975	NONE	
WO 9826238 A	18-06-1998	FR 2757255 A	19-06-1998
DE 19653699 A	18-06-1998	NONE	
US 4146013 A	27-03-1979	NONE	
US 5578137 A	26-11-1996	AU 7636794 A EP 0716674 A EP 0857773 A JP 2758990 B JP 9502181 T WO 9506693 A	22-03-1995 19-06-1996 12-08-1998 28-05-1998 04-03-1997 09-03-1995
US 4822391 A	18-04-1989	US 4848994 A US 4875915 A US RE34259 E	18-07-1989 24-10-1989 25-05-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr ionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05081

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 F25B27/00 F25D5/00 C09K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 F25B F25D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 26 19 577 A (HASTWELL) 18. November 1976 siehe Seite 5, Absatz 2 - Seite 9, letzter Absatz; Abbildungen 1,2 ---	1,13
A	US 4 010 620 A (TELKES MARIA) 8. März 1977 siehe Spalte 5, Zeile 6 - Spalte 7, Zeile 27; Abbildung ---	1,13
A	DE 23 30 216 A (HOEHNE GEB KIMMEL HANNA URSULA) 2. Januar 1975 siehe Seite 2, letzter Absatz - Seite 8, Absatz 2; Abbildungen 1,2 ---	1,13
P,A	WO 98 26238 A (GAZ DE FRANCE (FR)) 18. Juni 1998 siehe Seite 5, Zeile 37 - Seite 16, Zeile 14; Abbildungen 1-10 --- -/--	1,13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boets, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05081

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	DE 196 53 699 A (SIGRIST KLAUS DIETER DR RER NA) 18. Juni 1998 siehe das ganze Dokument ---	1,13
A	US 4 146 013 A (FOULKE WILLING B) 27. März 1979 ---	
A	US 5 578 137 A (SHEALY GLENN S) 26. November 1996 ---	
A	US 4 822 391 A (ROCKENFELLER UWE) 18. April 1989 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2619577 A	18-11-1976	AU 500756 B AU 1345076 A CA 1039963 A FR 2310540 A GB 1534955 A JP 1221369 C JP 51137163 A JP 58053264 B US 4195488 A	31-05-1979 03-11-1977 10-10-1978 03-12-1976 06-12-1978 26-07-1984 26-11-1976 28-11-1983 01-04-1980
US 4010620 A	08-03-1977	KEINE	
DE 2330216 A	02-01-1975	KEINE	
WO 9826238 A	18-06-1998	FR 2757255 A	19-06-1998
DE 19653699 A	18-06-1998	KEINE	
US 4146013 A	27-03-1979	KEINE	
US 5578137 A	26-11-1996	AU 7636794 A EP 0716674 A EP 0857773 A JP 2758990 B JP 9502181 T WO 9506693 A	22-03-1995 19-06-1996 12-08-1998 28-05-1998 04-03-1997 09-03-1995
US 4822391 A	18-04-1989	US 4848994 A US 4875915 A US RE34259 E	18-07-1989 24-10-1989 25-05-1993